

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Joo et al.

Group Art Unit: [not yet assigned]

Serial No.: [not yet assigned]

Docket: 764-24 (PX1543-US/KHP)

Filed: July 28, 2003

Dated: July 28, 2003

For: METHOD FOR PREPARING CYCLOHEXYL PHENYL
KETONE FROM 1,3-BUTADIENE AND ACRYLIC ACID

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Enclosed is a certified copy of Korean Appln. No. 2002-0058627 filed on
September 27, 2002 and from which priority is claimed under 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,



Paul J. Farrell
Registration No. 33,494
Attorney for Applicants

DILWORTH & BARRESE, LLP
333 Earle Ovington Boulevard
Uniondale, New York 11553
(516) 228-8484

PJF/JCT:mg

CERTIFICATION UNDER 37 C.F.R. § 1.10

I hereby certify that this New Application Transmittal and the documents referred to as enclosed therein are being deposited with the United States Postal Service on this date July 28, 2003 in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mail Label Number EV 333227938 US addressed to: Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.



Jaksha C. Tomic

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0058627
Application Number PATENT-2002-0058627

출원년월일 : 2002년 09월 27일
Date of Application SEP 27, 2002

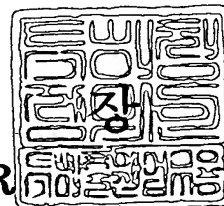
출원인 : 금호석유화학 주식회사
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2002 년 11 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.09.27
【발명의 명칭】	1,3- 부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Synthesis of cyclohexyl phenyl ketone from 1,3-butadiene and acrylic acid
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김능균
【대리인코드】	9-1998-000109-0
【포괄위임등록번호】	1999-043126-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주영재
【성명의 영문표기】	J00,Young J
【주민등록번호】	490227-1066710
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152 대림두레아파트 102동 701 호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김진억
【성명의 영문표기】	KIM,Jin Eok
【주민등록번호】	621004-1800616
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152 대림두레아파트 101동 1206 호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

원정임

【성명의 영문표기】

WON, Jeong Im

【주민등록번호】

680809-2095111

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 152 대림두레아파트 101동 307호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

강태이

【성명의 영문표기】

KANG, Tae Yi

【주민등록번호】

740715-2010621

【우편번호】

305-720

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 102동 505호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
김능균 (인)**【수수료】****【기본출원료】**

17 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

7 항 333,000 원

【합계】

362,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 벤젠 또는 비방향족 유기용매를 사용하거나 용매의 비존재 하에서 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 중간체의 분리나 정제과정없이 동일반응기에서 시클로헥실 페닐 케톤을 높은 선택율과 수율로 제조하는 방법에 관한 것으로서, 벤젠 또는 비방향족 유기용매를 사용하거나 사용하지 않고 [2+4] 딜즈-알더 반응, 수소화 반응, 염소화 반응 및 프리델-크라프트 반응을 중간체 분리 없이 순차적으로 진행시켜 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 방법을 제공한다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법{Synthesis of cyclohexyl phenyl ketone from 1,3-butadiene and acrylic acid}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> 본 발명은 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 정제나 분리과정 없이 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 벤젠 또는 비방향족 유기용매(non-aromatic organic solvent) 존재 또는 비존재 하에서 1,3-부타디엔(1,3-butadiene)과 아크릴산(acrylic acid)의 [2+4] 딜즈-알더(Diels-Alder) 반응으로 3-시클로헥센-1-카르복실산(3-cyclohexene-1-carboxylic acid)을 제조한 후 수소화 반응을 실시하여 시클로헥산카르복실산(cyclohexane carboxylic acid)을 생성시킨 다음, 이의 분리나 정제 공정 없이 동일반응기에서 프리델-크라프트(Friedel-Crafts) 반응을 수행하여 고 수율로 시클로헥실 페닐 케톤(cyclohexyl phenyl ketone)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<2> 시클로헥실 페닐 케톤은 불포화화합물의 광중합반응 및 폴리올레핀의 광화학적 가교반응의 광개시제로 사용되는 1-하이드록시 시클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone)의 중간체로 사용된다.

- <3> 광개시제는 자외선 빛을 이용하여 액상의 원료를 고상의 수지로 순간적으로 변화시키는 경화제로서, 자외선 도료, 자외선 잉크 등에 응용되어 특수한 고광택가구, 포장지의 인쇄, 고광택 플라스틱 바닥재 제조에 사용되고 있다.
- <4> 종래 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 가장 일반적인 방법을 살펴보면;벤조산 (benzoic acid)을 고온, 고압 하에서 수소 첨가반응시킨 후, 반응 부산물을 제거하는 정제과정을 거쳐 시클로헥산카르복실산을 제조한 다음, 정제된 시클로헥산카르복실산을 시클로헥산카보닐 클로라이드(cyclohexanecarbonyl chloride)로 전환시킨 후(Organic Synthesis, col. vol. IV, 339-342), 무수 삼염화알루미늄 존재 하에서 벤젠과 프리델-크라프트 반응시켜 제조하는 방법이 있다. 이 방법은 높은 수율로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조할 수 있는 방법이지만, 벤조산의 수소 첨가반응이 고온, 고압을 요구하므로 생산설비의 어려움이 있고, 수소 첨가반응의 부산물로 인하여 반드시 정제 과정을 거쳐야 하는 단점이 있다.
- <5> 다른 알려진 방법으로는 시클로헥산카르복실산과 벤조산을 탄산망간($MnCO_3$)과 같은 망간염 촉매의 존재 하에서 고온($280\sim 450^{\circ}C$)에서 반응시켜 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 방법이 영국특허 제1,030,003호 및 제1,063,268호 등에 언급되어 있으나, 반응온도가 매우 높아 생산 설비의 어려움이 있다.
- <6> 시클로헥산카르복실산과 벤조산을 알칼리 산화물을 포함하는 산화 티탄 촉매를 사용하는 기상반응으로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 방법 역시 미국 특허

제4,950,763호에 알려졌으나 선택율이 떨어지는 문제가 있다. 또한 시클로헥산카르복실산과 벤조산으로 시클로헥실 페닐 케톤 제조하는 다른 방법이 미국특허 제3,660,491호에 개시되어 있는데, 이 방법은 코발트 촉매 존재 하에서 200℃ 미만의 낮은 온도 조건으로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하나 전환율이 낮다.

<7> 또 다른 방법으로는 폴리인산의 존재 하에서 시클로헥산카르복실산을 벤젠과 반응시켜 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 방법이 영국특허 제1,066,542호에 언급되어 있으나 수율이 매우 낮다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 이에 본 발명자들은 높은 선택율과 높은 수율로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 방법을 모색하던 중, 출발물질로서 1,3-부타디엔과 아크릴산을 사용하여 [2+4] 딜즈-알더 반응을 수행하여 부생성물이 없으며, 또한 높은 전환율로 중간단계의 분리나 정제과정 없이 동일반응기에서 순차적으로 수소화 반응, 염소화 반응 및 프리델-크라프트 반응을 실시하여 높은 선택율과 높은 수율로 제조할 수 있으며 산업적으로 매우 유용한 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법을 개발하게 되었다.

<9> 따라서, 본 발명의 목적은 부산물의 생성을 억제하며 중간체의 분리나 정제 및 사용되는 촉매의 영향을 받지 않으면서 높은 수율 및 선택율로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

<10> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법은 용매의 존재 또는 비존재 하에 1,3-부타디엔과 아크릴산과의 [2+4] 딜즈-알

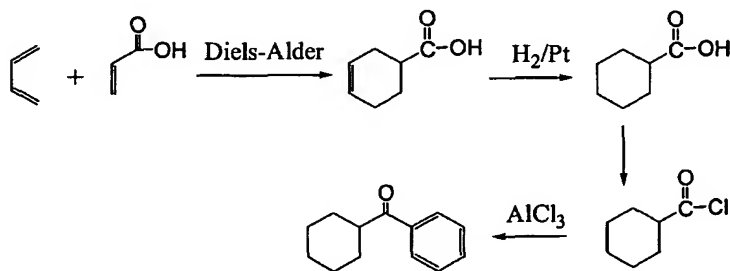
더 반응을 수행하여 3-시클로헥센-1-카르복실산을 합성하는 단계; 상기 3-시클로헥센-1-카르복실산을 수소화반응시켜 시클로헥산카르복실산을 제조하는 단계; 상기 시클로헥산카르복실산 용액에서 시클로헥산카르복실산을 분리나 정제하지 않고 염소화반응을 수행하여 시클로헥산카보닐 클로라이드를 제조하는 단계; 및 연속적으로 중간체의 분리나 정제 없이 동일반응기에서 시클로헥산카보닐 클로라이드의 프리델-크라프트 반응으로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 단계로 이루어진 것을 그 특징으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 본 발명은 시클로헥실 페닐 케톤을 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 동일반응기에서 중간체의 분리나 정제없이 제조하는 방법에 관한 것이다.

<12> 본 발명 제조방법의 반응메카니즘의 일예를 나타내면 다음 반응식 1과 같다.

<13> 【반응식 1】



<14> 이를 참조하여 본 발명의 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법을 살펴보면, 먼저 1,3-부타디엔과 아크릴산을 이용하여 용매의 존재 또는 비존재 하에서 부반응이 없는 조건으로 [2+4] 딜즈-알더 반응을 실시하여 3-시클로헥센-1-카르복실산 (3-cyclohexene-1-carboxylic acid)을 제조한 후, 수소를 이용한 수소화 반응을 실시하

여 시클로헥산카르복실산을 매우 높은 전환율로 제조한다. 그 다음, 시클로헥산카르복실산 반응액에서 생성물을 분리하지 않고 티오닐 클로라이드(thionyl chloride) 등을 첨가하여 비교적 낮은 온도에서 반응시켜 시클로헥산카보닐 클로라이드를 제조하며, 이 용액에 직접 무수 삼염화알루미늄을 첨가하여 프리델-크라프트 반응으로 시클로헥산 페닐 케톤을 제조한다. 즉 중간 단계에서의 중간체는 분리를 하지 않으며, 최종 생성물인 시클로헥실 페닐 케톤만 분리하는 제조방법이며, 분리나 정제가 필요하지 않기 때문에 전체 공정이 단축되는 효과가 있고, 높은 수율로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조할 수 있는 장점이 있다.

<15> 최초 반응인 1,3-부타디엔과 아크릴산의 [2+4] 딜즈-알더 반응에서는 반응용매를 사용하지 않거나 사용할 수 있는데, 반응용매를 사용할 경우에는 최종 생성물의 제조공정을 고려한 반응용매인 벤젠을 사용하거나 프리델-크라프트 반응에 영향을 주지 않는 비방향족 유기용매를 선택하여 최종단계에서의 부반응을 차단시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 용매 체계는 수소화 반응과 염소화 반응 및 프리델-크라프트 반응시 부산물 생성과 같은 문제를 발생시키지 않는다.

<16> 여기서, 비방향족 유기용매로는 지방족 탄화수소류, 즉 시클로헥산, 헥산, 헵탄, 옥탄 등과 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥산(dioxane), 에테르류 등을 단독 또는 혼합용매로 사용할 수 있다.

<17> 반응 조건은 1,3-부타디엔 및 아크릴산의 중합방지제를 첨가하여 부반응을 억제하고, 반응 온도와 반응물의 비율을 조절하여 아크릴산의 반응 전환율을 99% 이상으로 조절하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 반응온도는 80~200℃ 범위, 바람직하기로는 120~150℃ 범위이다.

- <18> 여기서, 중합방지제로는 4-t-부틸카테콜을 사용할 수 있다.
- <19> 반응물인 1,3-부타디엔은 아크릴산의 몰(mole)을 기준으로 1:1.1~1:2 몰비의 범위로 사용하며, 바람직하게는 1:1.2~1:1.5몰비가 적절하다.
- <20> 반응이 완결된 후 반응액에 불균일 수소화 촉매류를 일정량 투입하고 반응온도 80~120℃, 수소압력 80~120 psi의 조건에서 수소화 반응을 진행시켜 시클로헥산카르복실산을 제조한다. 이때 사용할 수 있는 불균일 수소화 촉매류는 백금(Pt/C) 및 팔라듐(Pd/C) 등을 들 수 있다.
- <21> 그 다음, 수소화 반응에 의하여 제조된 시클로헥산카르복실산 용액에 티오닐 클로라이드 또는 삼염화인과 같은 염소화 반응물을 시클로헥산카르복실산 대비 1~3몰비로, 바람직하게는 1~2몰비로 첨가하여 염소화 반응을 시켜 시클로헥산카르복실산 클로라이드를 정량적으로 제조한다.
- <22> 이 반응액에서 염소화 반응물을 제거하지 않고 무수 삼염화알루미늄을 시클로헥산카르복실산 클로라이드에 대하여 1~3몰비 되도록 첨가하고, 반응용매가 벤젠이 아닐 경우에는 벤젠을 시클로헥산카르복실산 클로라이드 대비 1~3몰비 되도록 첨가하여 프리델-크라프트 반응으로 최종 생성물인 시클로헥실 페닐 케톤을 제조한다.
- <23> 본 발명의 전체 공정은 중간단계의 중간체를 분리나 정제를 요하지 않는 공정을 적용함으로써 높은 선택율과 수율로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조할 수 있는 산업적으로 매우 유용한 방법이다.
- <24> 본 발명의 [2+4] 딜즈-알더 반응과 수소화 반응은 압력 반응기에서 수행하며, 염소화 반응과 프리델-크라프트 반응은 상압 하에서 수행한다.

- <25> 반응물의 분석은 핵자기공명(NMR) 스펙트럼과 기체 크로마토그래피-질량분석검출기(GC-MSD)를 이용하여 확인하였고, 기체 크로마토그래피를 이용하여 정량 분석치를 확인하고자 다음과 같은 조건으로 분석하였으며, 내부 표준 물질은 n-도데칸(n-dodecane)을 사용하였으며, 성분비는 면적 비를 환산하여 사용하였다.
- <26> Capillary column - ULTRA 1(Crosslinked Methyl Silicone Gum)
- <27> 50m x 0.22mm x 0.33 μ m
- <28> Carrier - 질소 가스
- <29> Head pressure - 18psig
- <30> Oven - 150°C to 200°C, β =5°C/min; 200°C to 280°C(10min.), β =10°C/min
- <31> Detector and temperature - FID(280°C)
- <32> Split ratio - 50:1
- <33> Make up gas flow rate - 38ml/min.
- <34> 이하, 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이들 실시예에 국한되는 것은 아니다.
- <35> (실시예 1)
- <36> (i) 1ℓ 압력반응기에 아크릴산(72g, 1mol), 4-t-부틸카테콜(4-t-butyl-catechol, 0.35g), 벤젠(288g)을 넣고 1,3-부타디엔(70g, 1.3mol)을 주입한 후 온도를 120°C로 올려 2시간 반응시킨 후, 핵자기공명 스펙트럼을 이용하여 3-시클로헥센-1-카르복실산을 확인하고, 기체 크로마토그래피를 이용하여 99% 이상의 수율임을 확인하였다.

<37> ^1H NMR(CDCl_3): δ 1.70-1.82 (m, 1H), 1.94-2.35 (m, 5H), 2.49-2.75 (m, 1H), 5.59-5.79 (M, 2H)

<38> 생성된 3-시클로헥센-1-카르복실산 용액에 3% Pd/C(3.2g, 3-시클로헥센-1-카르복실산의 2.5wt%)를 넣은 후 수소압 80~120 psi, 온도 80~120°C에서 반응시켜 99% 이상의 전환율로 시클로헥산카르복실산을 얻었다.

<39> ^1H NMR(CDCl_3): δ 1.18-2.34 (m, 10H), 2.35-2.40 (m, 1H)

<40> (ii) 생성된 시클로헥산카르복실산 용액(20.0g; 시클로헥산카르복실산 6.95g, 0.054mol)과 내부 표준 물질인 n-도데케인(1.0g)을 콘덴서와 딘-스타크 수분 분리기(Dean-Stark water separator)가 부착된 반응기에 넣고, 벤젠(90ml)을 첨가한 후, 질소 분위기에서 약 25ml의 벤젠을 증류하여 내부 용액을 무수 상태로 하였다. 반응 용액의 온도를 상온으로 낮추고 티오닐 클로라이드(6.0ml, 9.8g, 0.082mol)를 넣고, 1시간 환류 반응시켰다.

<41> 반응 후, 시클로헥산카보닐 클로라이드의 생성을 확인하기 위하여 반응액 일부를 취하여 소량의 트리에틸아민(triethylamine)을 포함한 메탄올과 반응시켰다. 생성된 메틸 시클로헥산카르복실레이트(methyl cyclohexanecarboxylate)의 생성량을 기체 크로마토그래피로 분석하여 전환율, 선택률 모두 99% 이상으로 시클로헥산카보닐 클로라이드가 생성되었음을 확인하였다.

<42> (iii)생성된 시클로헥산카보닐 클로라이드 용액을 물/얼음 중탕기를 이용하여 내부 온도를 3℃ 이하에서 무수 삼염화알루미늄(10.86g, 0.081mol)을 넣고 20분간 방치하였다. 물/얼음 중탕기를 제거한 후 온도를 서서히 올려 환류 온도에서 1시간 후 분석하여 시클로헥산 페닐 케톤이 시클로헥산카보닐 클로라이드 대비 전환율 99%, 선택률 99% 이상의 결과를 얻었다.

<43> ^1H NMR(CDCl_3): δ 1.22-1.59 (m, 4H), 1.71-1.92 (m, 6H), 3.19-3.32 (m, 1H), 7.41-7.58 (m, 3H), 7.92-7.97 (m, 2H)

<44> (실시예 2)

<45> 상기 실시예 1의 (i)에 있어, 반응용매인 벤젠 대신, 반응용매를 사용하지 않고 실시한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 3-시클로헥센-1-카르복실산의 수율 99% 이상으로 얻었다. 이하의 수소화 반응, 염소화 반응, 프리델-크라프트 반응은 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<46> (실시예 3)

<47> 상기 실시예 1의 (ii)에 있어서, 동일한 반응으로 시클로헥산카르복실산 대비 티오닐 클로라이드의 비를 변화시키면서 반응시켜 시클로헥산카보닐 클로라이드를 생성한 결과, 다음 표 1과 같은 결과를 얻었다.

<48>

【표 1】

시클로헥산카르복실산/티오닐 클로라이드 몰비 변화에 따른 시클로헥산카보닐 클로라이드의 수율변화		
시클로헥산카르복실산/티오닐 클로라이드(몰비)	전환율	선택율
1/1	89	>99
1/1.2	96	>99
1/1.5	>99	>99
1/2	>99	>99

<49> (실시에 4)

<50> 상기 실시에 1의 (ii)에 있어서, 염소화 화합물로 티오닐 클로라이드 대신 삼염화인을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 시클로헥산카보닐 클로라이드의 생성을 확인하였다.

<51> 구체적으로는 시클로헥산카르복실산 용액(20.0g; 시클로헥산카르복실산 6.95g, 0.054mol)에 내부 표준 물질인 n-도데케인(1.0g)을 콘텐서와 단-스타크 수분 분리기가 부착된 반응기에 넣고, 벤젠(90mL)을 첨가한 후 질소 분위기에서 약 25mL의 벤젠을 증류하여 내부 용액을 무수 상태로 하였다. 반응 용액의 온도를 상온으로 낮춘 후 삼염화인(2.4mL, 3.77g, 0.027mol)을 넣고, 1시간 환류 반응시켰다. 반응 후, 시클로헥산카보닐 클로라이드의 생성을 확인하기 위하여 반응액 일부를 취하여 소량의 트리에틸아민을 포함한 메탄올과 반응시켰다. 생성된 메틸 시클로헥산카르복실레이트의 생성량을 기체 크

로마토그래피로 분석하여 전환율, 선택률 모두 99% 이상으로 시클로헥산카보닐 클로라이드가 생성되었음을 확인하였다.

<52> (실시예 5)

<53> 상기 실시예 1의 (iii)에 있어서, 시클로헥산카보닐 클로라이드 대비 무수 삼염화알루미늄의 양을 변화시키며 반응한 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 시클로헥산 페닐 케톤을 다음 표 2의 결과와 같이 얻었다.

<54> 【표 2】

시클로헥산카보닐 클로라이드/무수 삼염화알루미늄의 양에 따른 시클로헥산 페닐 케톤의 수율변화		
시클로헥산카보닐 클로라이드/ 무수 삼염화알루미늄 몰비	전환율(%)	선택율(%)
1/1	74	>99
1/1.2	93	>99
1/1.5	>99	>99
1/2	>99	>99

<55> (실시예 6)

<56> 상기 실시 예1에서 반응 용매인 벤젠 대신 n-헥산을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

<57> 구체적으로, (i) 1L 압력반응기에 아크릴산(72g, 1.0mol), 4-t-부틸카테콜(0.35g), n-헥산(288g)을 넣고 1,3-부타디엔(70g, 1.3mol)을 주입한 후 온도를 120℃로 올려 2시

간 반응한 후 기체 크로마토그래피를 이용하여 3-시클로헥센-1-카르복실산의 수율이 99% 이상임을 분석하였다.

<58> 생성된 3-시클로헥센-1-카르복실산 용액에 3% Pd/C(3.2g, 3-시클로헥센-1-카르복실산의 2.5wt%)를 넣은 후 수소압 80~120psi, 온도 80~120℃에서 반응시켜 99% 이상의 전환율로 시클로헥산카르복실산을 얻었다.

<59> (ii) 얻어진 시클로헥산카르복실산 용액(25mL, 시클로헥산카르복실산 6.0g, 0.047mol)에 내부 표준 물질인 n-도데케인(1.0g)을 콘덴서와 딘-스타크 수분 분리기가 부착된 반응기에 넣고, 벤젠(30mL)과 n-헥산(60mL)을 첨가한 후 질소 분위기에서 약 25 mL의 n-헥산을 증류하여 내부 용액을 무수 상태로 하였다. 반응 용액의 온도를 상온으로 낮춘 후 티오닐 클로라이드(3.4mL, 5.55g, 0.047mol)를 넣고, 1시간 환류 반응시킨 후 일부의 양을 채취하여 메탄올과의 반응으로 생성되는 메틸 시클로헥산카르복실레이트의 생성량을 분석하여 선택율 99%의 시클로헥산카보닐 클로라이드가 생성되었음을 확인하였다.

<60> (iii) 물/얼음 증탕기를 이용하여 내부 온도 3℃에서 무수 삼염화알루미늄(9.36g, 0.070mol)을 넣고 20분간 교반하였고, 물/얼음 증탕기를 제거 후 온도를 서서히 올려 환류 온도에서 1시간 후 분석하여 시클로헥산 페닐 케톤이 시클로헥산카보닐 클로라이드 대비 전환율 99%, 선택율 99% 이상의 결과를 얻었다.

【발명의 효과】

<61> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 벤젠 또는 비방향족 유기용매 존재 또는 비존재 하에서 1,3-부타디엔과 아크릴산의 [2+4] 딜즈-알더 반응으로 3-시클

로헥센-1-카르복실산을 제조한 후 수소화 반응을 실시하여 시클로헥산카르복실산을 생성시킨 다음 이의 분리나 정제공정없이 동일반응기에서 프리델-크라프트 반응을 수행하면 높은 선택율과 고수율로 산업적으로 유용한 시클로헥실페닐케톤을 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

용매의 존재 또는 비존재 하에 1,3-부타디엔과 아크릴산과의 [2+4] 딜즈-알더 반응을 수행하여 3-시클로헥센-1-카르복실산을 합성하는 단계;

상기 3-시클로헥센-1-카르복실산을 수소화반응시켜 시클로헥산카르복실산을 제조하는 단계;

상기 시클로헥산카르복실산 용액에서 시클로헥산카르복실산을 분리나 정제하지 않고 염소화반응을 수행하여 시클로헥산카보닐 클로라이드를 제조하는 단계; 및

연속적으로 중간체의 분리나 정제 없이 동일반응기에서 시클로헥산카보닐 클로라이드의 프리델-크라프트 반응으로 시클로헥실 페닐 케톤을 제조하는 단계로 이루어진 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, [2+4] 딜즈-알더 반응과 수소화반응에 있어서 용매로는 벤젠 또는 비방향족 유기용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, [2+4] 딜즈-알더 반응은 중합방지제의 존재 하에 온도 80~200℃ 범위에서 수행되고, 수소화 반응은 반응온도 80~120℃, 수소압력 80~

120 psi에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 염소화 반응은 티오닐 클로라이드 또는 삼염화인을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 염소화 반응은 티오닐 클로라이드 또는 삼염화인을 시클로헥산카르복실산에 대하여 당량비로 1~2배로 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 프리델-크라프트 반응은 무수 삼염화알루미늄 촉매 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법.

【청구항 7】

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 프리델-크라프트 반응은 무수 삼염화 알루미늄을 시클로헥산카보닐 클로라이드에 대해 1~3당량으로 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔과 아크릴산으로부터 시클로헥실 페닐 케톤의 제조방법.